

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.72.023.26

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ
на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Получение тонкопленочных солнечных преобразователей на основе $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ методом
гидрохимического осаждения

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№1.2.2.3/66

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

В.Ф. Марков

Научный руководитель

(подпись, дата)

В.Ф. Марков

Исполнитель

(подпись, дата)

С.С. Туленин

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора: исполнитель - Туленин Станислав Сергеевич, руководитель - Марков Вячеслав Филиппович;

Authors: executer - Tulenin Stanislav Sergeevich, chief - Markov Vyacheslav Filippovich;

2. Аннотация: Расчетом ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системах “хлорид индия – хлорид меди – тиомочевина” и “хлорид индия – хлорид меди – тиомочевина – трилон Б” определены граничные условия образования Cu_2S и In_2S_3 и их гидроксидов с учетом кристаллизационного фактора, а также потенциальная область образования твердых растворов замещения на их основе. Экспериментально показана возможность получения гидрохимическим осаждением пленок твердых растворов замещения $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_2$ различного состава. Обсуждены экспериментальные данные по распределению и атомарным соотношениям элементов в синтезированных образцах, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Благодаря растровой электронной микроскопии выявлены изменения поверхностной микроструктуры пленок от температуры и состава реакционной смеси. Синтезированные тонкопленочные соединения обладают *n*-типом проводимости.

Abstract: Calculation of ionic equilibrium with using of thermodynamic constants for systems “indium chloride – copper chloride – teourea” and “indium chloride – copper chloride – teourea – trilon B” defines boundary conditions of formation Cu_2S and In_2S_3 and their hydroxides in to account the crystallization factor. It was experimentally shown that there is bath deposition of solid solution thin films $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_2$ with various compositions. The experimental date on the distribution and the atomic ration of elements in synthesized patterns obtained by the x-ray photoelectron spectroscopy were discussed. The change in the surface microstructure of thin films depending on the temperature and the composition of reaction bath were determined by means of scanning electron microscopy. The structure of obtained thin films has *n*-type of conductivity.

3. Ключевые слова: ионные равновесия, граничные условия осаждения, сульфид и селенид меди(I), сульфид и селенид индия, твердые растворы замещения, тонкие пленки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия;

Keywords: ionic balances, boundary conditions of deposition, copper (I) sulfide and selenide, indium sulfide and selenide, solid solutions of replacement, thin films, x-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy;

4. Тема отчета: Получение тонкопленочных солнечных преобразователей на основе $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ методом гидрохимического осаждения;

Subject: The deposition of $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ thin films for solar cells by means of chemical bath deposition.

Содержание

1. Реферат
2. Содержание
3. Введение
4. Экспериментальная часть
5. Исследования и результаты
6. Заключение
7. Список литературы

Введение

Сегодня солнечные элементы на основе тонких пленок нашли широкое применение в промышленных масштабах, благодаря их эффективности, использованию куда меньших количеств реактивов для получения, чем в случае их объемных аналогов. Одним из примеров таких преобразователей являются батареи на основе тонких пленок твердых растворов замещения в системе сульфидов (селенидов) меди и индия. Преимущество таких многокомпонентных соединений в их высоком КПД преобразования солнечного излучения, высоком коэффициенте поглощения излучения, оптимальной ширине запрещенной зоны, экологичности и повышенной радиационной устойчивости.

Для синтеза указанных соединений часто применяются высокотемпературные, высоковакуумные, сверхчистые, энергозатратные, а в целом, неэкономичные методы получения, такие как молекулярно-лучевая эпитаксия, термическое и магнетронное распыление. Однако известны и низкотемпературные методики, лишенные перечисленных недостатков.

Предлагаемый в настоящей работе метод гидрохимического синтеза из водных сред, является наиболее оптимальным вариантом получения данных соединений, который исключает не только сложность технического оборудования и упрощает условия процедуры, но и дает возможность дальнейшего использования метода уже в более широком промышленном масштабе.

Целью настоящей работы является разработка экономически выгодной технологии получения тонких пленок $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ путем гидрохимического осаждения. Суть метода состоит в протекании химической реакции на поверхности подложки (диэлектрической, металлической, гибкой, полимерной) находящейся в реакционной смеси, которая содержит соли соответствующих металлов (меди, индия), вещества-поставщики ионов серы и селена, такие как тиомочевина, селеносульфат натрия, селеномочевина и ряд необходимых добавок.

В ходе исследований предполагается решить следующие **задачи**:

1. Оценить условия гидрохимического осаждения в водном растворе, которые благоприятны для протекания осаждения в системах «комплексный водный раствор соли индия (III) – щелочь – тиомочевина (селеномочевина, селеносульфат)» и «комплексный водный раствор соли меди (I) – щелочь – тиомочевина (селеномочевина, селеносульфат)».
2. Провести гидрохимический синтез наноструктурированных пленок твердых растворов замещения в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$.
3. Исследовать состав, структуру, морфологию и функциональные свойства полученных слоев.
4. Подобрать оптимальные условия гидрохимического осаждения для формирования твердых растворов замещения в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ с заданными свойствами.

Экспериментальная часть

Выбор состава реакционной смеси и определение условий коллоидно-химического осаждения пленок селенида меди Cu_2Se и селенида индия In_2Se_3 , а также их сульфидов, значительно облегчается после проведения предварительных термодинамических расчетов, позволяющих найти граничные состояния осаждения этих соединений из водных растворов.

Осаждение пленок селенидов металлов проводили на предварительно обезжиренные подложки из ситалла марки СТ-50-1 из реакционной смеси, содержащей в первом случае хлорид индия InCl_3 , хлорид меди CuCl_2 , гидроксид аммония NH_4OH , селеномочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$, сульфит натрия Na_2SO_3 . Введение сульфита натрия как антиоксиданта способствовало стабилизации водного раствора селеномочевины и исключению образования золя аморфного селена. Во втором случае состав реакционной смеси был следующим: хлорид индия InCl_3 , хлорид меди CuCl_2 , селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 . Здесь введение антиоксиданта не требовалось, так как селеносульфат натрия, будучи одновременно комплексообразующим агентом и халькогенизатором, более устойчив в водных растворах, чем селеномочевина. Синтез пленок осуществлялся в интервале температур 333–353 К в стеклянных герметичных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые приспособления. Реакторы помещались в термостат ТС-ТБ-10 с точностью поддержания температуры $\pm 0.1^\circ$. Время осаждения пленок варьировалось от 90 до 180 минут.

Тонкие пленки Cu(I)-In-S на ситалловых подложках в двух вариантах. В первом варианте синтеза пленки осаждались из водной реакционной смеси хлорида меди CuCl_2 , хлорида индия InCl_3 и тиокарбамида CSN_2H_4 в присутствии гидроксида натрия NaOH . Во втором варианте осаждение пленок проводилось при тех же условиях, что и в первом варианте, но дополнительно в реакционную смесь вводился трилон Б $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для перевода меди из двухвалентного состояния Cu^{2+} в одновалентную форму Cu^+ в реакционную смесь добавлялся гидроксилламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Синтез пленок осуществлялся при температурах от 333 до 353 К в термостате ТС-ТБ-10. Время осаждения было фиксированным для всех пленок – 120 минут.

Толщина синтезированных слоев оценивалась с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4.

Измерение темнового сопротивления полупроводниковых пленок Cu(I)-In-S проводили на установке К.54.410.

Установление состава и основных форм соединений в слоях было выполнено методом РФЭС на электронном спектрометре ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника монохроматического рентгеновского излучения $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 эВ). Калибровочной выступала линия $\text{Cu}2p_{5/2}$ с энергией 932.5 эВ.

Микроскопические изображения поверхностей образцов в режиме вторичных электронов были получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LA с приставкой JED 2300 для энерго-дисперсионного элементного (EDX) анализа.

Тип проводимости полупроводниковых слоев устанавливался методом измерения термоэдс.

Исследования и результаты

Предварительно для выявления возможности совместного гидрохимического осаждения двух фаз, как сульфидов, так и селенидов, необходимым являлось проведение термодинамических расчетов граничных условий их соосаждения в соответствии с рядом уравнений для этих реакций. Итогом являлось построение графических зависимостей $pC_{\text{н}} = f(\text{pH})$ в общем виде, характеризующих граничные условия образования твердых фаз селенидов (а потом и сульфидов) и гидроксидов меди и индия для расчетов были использованы следующие значения термодинамических величин и констант (согласно справочным данным): $pK_{\text{с}} = 28,05$; $pK_{\text{сс}} = 25,33$; $p\text{ПР}_{\text{Cu}_2\text{Se}} = 60,6$; $pK_{\text{w}} = 14$; $pK_{\text{H}_2\text{Se}} = 14,89$; $pK_{\text{HSe}^-} = 3,89$; $p\text{ПР}_{\text{In}_2\text{Se}_3} = 93,0$; $p\text{ПР}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 19,66$; $pK_{\text{H}_2\text{CN}_2} = 21,52$; $pK_{\text{HCN}_2^-} = 10,33$; $p\text{ПР}_{\text{In}(\text{OH})_3} = 36,92$; $V_{\text{M}}^{\text{In}_2\text{Se}_3} = 82,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; $V_{\text{M}}^{\text{Cu}_2\text{Se}} = 30,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; $\sigma = 1,5 \text{ Дж/м}^2$; $r_{\text{кр}} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $T = 353 \text{ К}$. Данные приведены для образования селенидных фаз. Концентрации селеномочевин и селеносульфата натрия принимали равными 0,05 моль/л. Концентрация тиокарбамида, в случае осаждения сульфидных фаз, 0,5 моль/л.

Результаты расчетов приведены на рис. 1, где показаны области образования твердых фаз Cu_2Se (кривая 2) и In_2Se_3 (кривая 4) при осаждении селеномочевинной. Совместное образование этих селенидов в исследуемой системе (заштрихованная область на рис. 1) возможно в относительно широком диапазоне $\text{pH} = 3,5-10$. Кроме того, в этих же условиях может образоваться как гидроксида индия (кривая 1), так и гидроксида меди (кривая 3). Исходя из расчетов, образование цианамидов свинца и кадмия исключается. Найденная область совместного образования селенидов металлов была использована для выбора концентраций компонентов реакционной смеси для рабочей рецептуры.

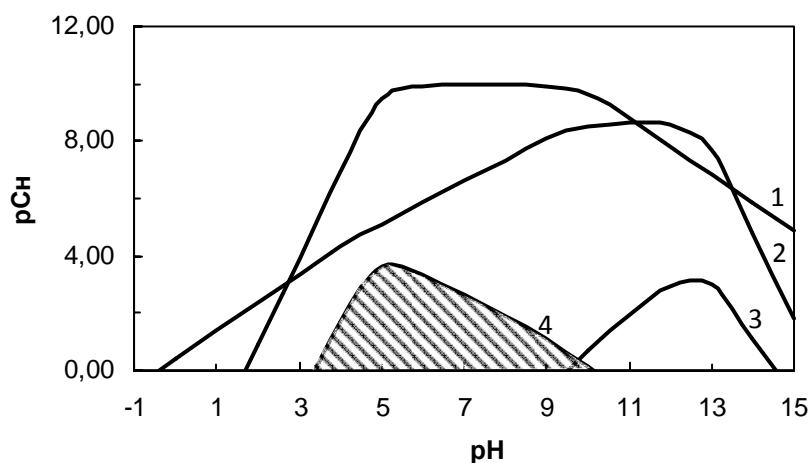


Рис. 1. Область совместного образования Cu_2Se – In_2Se_3 из гидроксидной системы при осаждении селеномочевинной: 1 – $\text{In}(\text{OH})_3$, 2 – Cu_2Se , 3 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 4 – In_2Se_3 ; $T=353 \text{ К}$

Как видно из построенных зависимостей на рисунке, соосаждение In_2Se_3 и Cu_2Se может сопровождаться образованием гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$, устойчивого в широкой области pH. Оптимальным для синтеза является интервал $\text{pH} = 3,5-10$.

На рис. 2 представлены графические зависимости $\text{pC}_n = f(\text{pH})$, характеризующие граничные условия образования Cu_2Se (кривая 2) и In_2Se_3 (кривая 4) при осаждении селеносульфатом натрия.

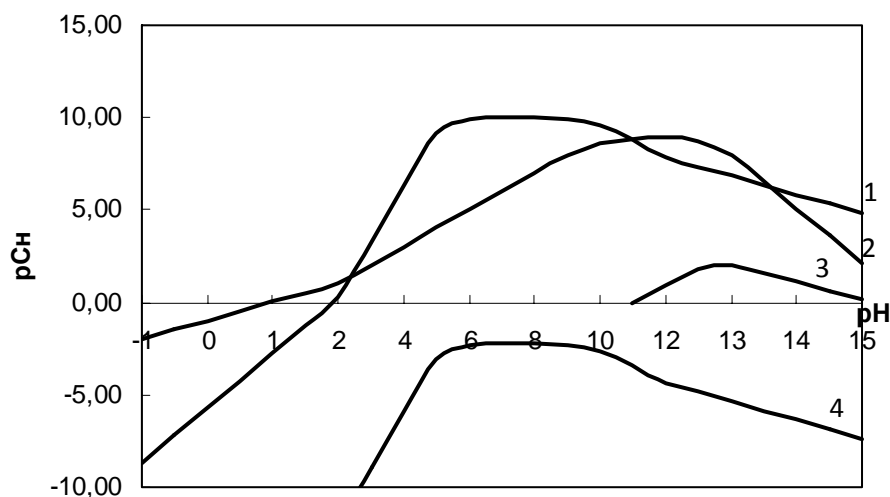


Рис. 2. Область совместного образования $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ из гидроксидной системы при осаждении селеносульфатом натрия: 1 – $\text{In}(\text{OH})_3$, 2 – Cu_2Se , 3 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 4 – In_2Se_3 ; $T=353 \text{ K}$

Из представленного рисунка можно сделать вывод о том, что, как и в предыдущем случае, процесс совместного осаждения селенидов сопровождается широкой областью pH образования гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$. Как видно для образования фазы селенида индия необходимы высокие концентрации его солей в растворе. Рассчитанная область совместного осаждения селенидов меди (I) и индия селеносульфатом натрия при 298 K отсутствует, однако, как показали приведенные предварительные исследования соосаждение этих селенидов возможно при повышении температуры процесса.

В результате экспериментов выполненных по результатам термодинамических исследований были синтезированы тонкие пленки совместно осажденных селенидов меди (I) и индия толщиной от 100 до 300 нм, характеризующиеся достаточно низкой адгезией к ситалловой подложке.

Стоит отметить, что изначально в реакционную смесь вводилась медь в двухвалентном состоянии Cu^{2+} в виде соли CuCl_2 однако при формировании фазы селенида она полностью переходила в одновалентное состояние Cu^+ , что было подтверждено рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией и методом рентгеновской дифракции.

Равновесия, устанавливающееся в системе $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ между осадком Cu_2S (кривая 2), In_2S_3 (кривая 4) и находящимися в растворе и комплексными соединениями меди и индия, представлены на рис. 3. Область совместного образования этих сульфидов в исследуемой системе (заштрихована) находится в широком диапазоне $\text{pH} = 3,5-10$. Кроме того, в этих же условиях может образоваться как гидроксид меди (кривая

1), так и индия (кривая 3). Результаты выполненных расчетов позволили обоснованно выбрать pH-область и концентрации компонентов реакционной смеси, необходимые для совместного осаждения пленок сульфидов металлов.

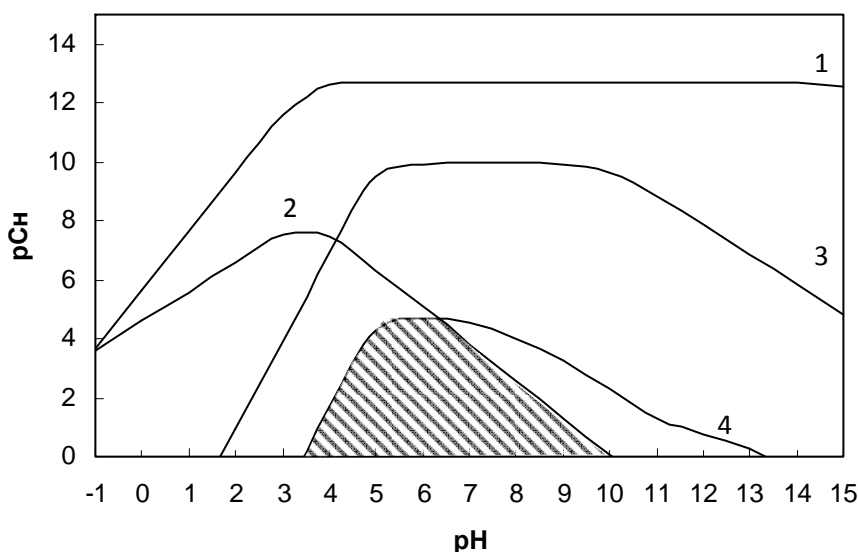


Рис. 3. Область совместного осаждения твердой фазы Cu_2S и In_2S_3 в системе

$\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (заштрихована): (2), (4) линии образования сульфидов Cu_2S и In_2S_3 ; (1), (3) линии образования $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{In}(\text{OH})_3$, соответственно. Расчет проведен для температуры 353 К и концентрации тиомочевины $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.5$ моль/л

Как видно из построенных зависимостей на рисунке, соосаждение In_2S_3 и Cu_2S сопровождается образованием гидроксидов индия $\text{In}(\text{OH})_3$ и меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, устойчивых в широкой области pH. Оптимальным для совместного осаждения Cu_2S и In_2S_3 является интервал $\text{pH} = 3,5-10$.

На рис. 4 также представлены графические зависимости $\text{pC}_n = f(\text{pH})$, определяющие граничные условия образования In_2S_3 (кривая 3), Cu_2S (кривая 4), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (кривая 1) и $\text{In}(\text{OH})_3$ (кривая 3) в системе $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$.

В введении в щелочную реакционную смесь еще одного комплексообразующего агента – трилона Б происходит процесс замещения одного лиганда на другой, образующий более прочный комплекс с медью CuY^{2-} ($\text{p}k = 18.8$). В результате происходит смещение граничных условий образования сульфида меди(I) в область очень высоких начальных концентраций соли меди, создание которых проблематично.

Анализ рис. 3 и рис. 4 позволяет заключить, что для соосаждения сульфидов меди(I) и индия из трилонатной системы необходимо создание очень щелочной среды ($\text{pH} > 14$) и высоких концентраций по соли меди.

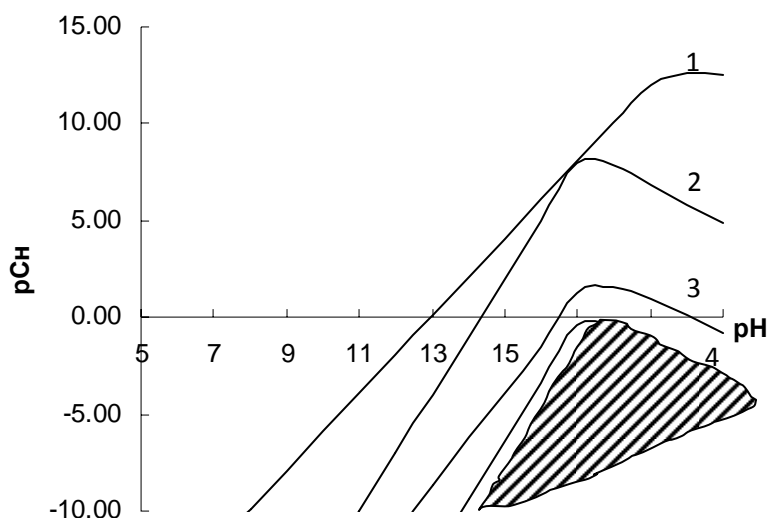


Рис. 4. Область совместного осаждения твердой фазы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{S}_3$ (заштрихована) из системы $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при температуре 353 К: (2), (4) линии образования сульфидов In_2S_3 и Cu_2S ; (1), (3) линии образования гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{In}(\text{OH})_3$, соответственно. Расчет проведен для концентраций, моль/л: $[\text{Na}_2\text{Y}] = 0,05$, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,5$

Расчет областей совместного осаждения сульфидов меди(I) и индия тиомочевинной при 298 К не проводились, поскольку, как показали проведенные предварительные эксперименты, в обеих системах соосаждение этих сульфидов возможно при повышении температуры процесса.

Установленные анализом ионных равновесий концентрационные области формирования пленок Cu_2S и In_2S_3 в системе $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ сложно было реализовать экспериментально из-за высоких значений pH (> 14) и содержания в реакционной смеси соли меди(I).

В результате экспериментов, проведенных на основе термодинамических исследований, были синтезированы тонкие пленки совместно осажденных сульфидов меди(I) и индия из системы $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ светло-коричневого цвета толщиной от 180 до 230 нм, характеризующиеся достаточно хорошей адгезией к ситалловой подложке.

С целью определения основных форм элементов и их количественного состава полученные слои Cu-In-S были исследованы с помощью РФЭС. Для этого были записаны обзорные спектры, отдельные участки спектров $\text{In}3d$ для индия, $\text{Cu}2p$ для меди, $\text{S}2p$ для серы и участок от 10 до 90 эВ, содержащий характеристические линии $\text{In}4d$ и $\text{Cu}3p$.

По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии видно, что в зависимости от условий получения и начальных концентраций реагентов в халькопиритных пленках содержится от 4.05 до 9.63 ат% индия (табл. 1). Количество меди превосходит индий и колеблется от 25.76 до 49.43 ат%, а сера находится в недостатке (12.99–26.28 ат%). В составе исследованных слоев, кроме основных элементов, обнаружено большое содержание кислорода от 20.14 до 52.36 ат%.

Таблица 1

Образец	In, ат%	Cu, ат%	S, ат%	O, ат%	[ТрБ], М	T, К
20/1	8.89	25.76	12.99	52.36	-	343
20/2	4.15	49.43	26.28	20.14	-	353
18/2	4.05	47.08	20.74	28.13	0.03	343
18/4	9.63	40.65	18.46	31.26	0.03	353
CuInS ₂ (монокр.)	25.00	25.00	50.00	-		

Источником кислорода могут выступать примеси кислородсодержащих фаз в виде Cu₂O, In(OH)₃, In₂O₃ входящие в состав синтезированных пленок Cu₂S-In₂S₃ в процессе химического осаждения. Их образование в используемых реакционных смесях при осаждении сульфидов металлов подтверждено в работе расчетами ионных равновесий.

Химическое состояние элементов в поверхностных слоях исследуемых материалов определялось по положению In3*d*, Cu3*p*, S2*p* и O1*s* линий внутренних электронных уровней соответствующих атомов In, Cu, S и O. Калибровочной выступала линия меди Cu2*p* с энергией связи 932.5 эВ.

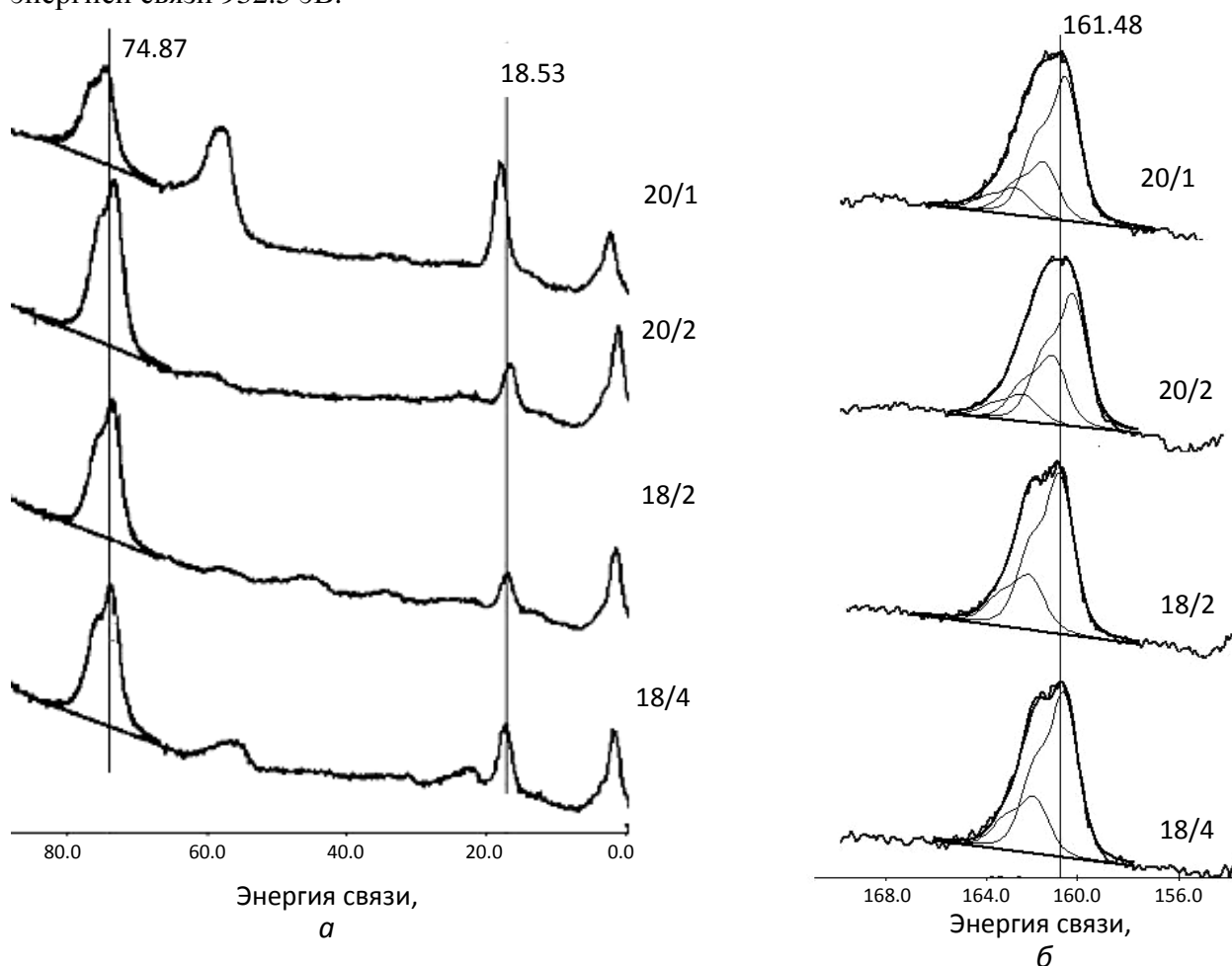


Рис. 5. Рентгеновские электронные спектры Cu3*p*, In4*d* (а) и S2*p* (б) внутренних электронных уровней атомов меди, индия и серы в пленках Cu₂S – In₂S₃. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемых слоев 2-4 нм)

На наличие индия в синтезированных слоях указывает $\text{In}4d$ -линия. Она имеет две составляющие: первая с энергией ~ 18.53 эВ (рис. 5а) интерпретируется нами как оксидная форма индия, вторая с энергией ~ 19.6 эВ относится к формированию сульфида металла. Более информативной выступает четкая линия $\text{In}3d$ энергетического уровня с энергией связи ~ 444.75 эВ, которая немного смещена в сторону больших энергий по сравнению со стандартным значением 444.45 эВ для сульфида индия. Все это указывает на то, что индий частично находится в приповерхностных слоях пленки Cu-In-S в виде оксидной или гидроксидной фазы.

Анализ спектров показал, что основной химической формой серы в поверхностных слоях пленок Cu-In-S является сульфид меди(I) (рис. 5б). Так, энергия связи ~ 161.48 эВ $\text{S}2p$ -уровня серы во всех случаях интерпретировалась нами как образование твердой фазы сульфида меди(I). Это связано с созданием в реакционной ванне благоприятных условий для образования твердой фазы Cu_2S , которая, вероятно, активизирует сульфидизацию гидроксида индия и формирование пленки Cu-In-S . Наличие нескольких пиков со сдвигом в сторону больших энергий говорит о том, что сера имеет положительный заряд и входит в состав таких соединений как сульфаты и сульфиты.

Из приведенного РФЭС анализа пленок можно заключить, что в приповерхностных слоях происходит формирование сложного по составу соединения $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$.

Электронно-микроскопическое исследование структуры синтезированной пленки Cu_2S (рис. 6) показало, что она состоит из частиц серповидной формы, не имеющих четкой кристаллографической огранки, с размером 110-500 нм. На поверхности наблюдаются небольшие шаровидные скопления того же состава, что и основной слой.

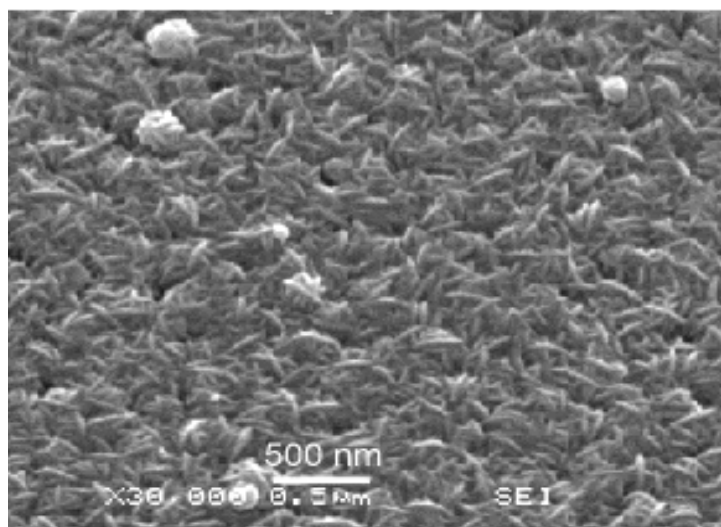


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение свежесаженной пленки Cu_2S , полученное во вторичных электронах (увеличение 30000 раз)

По данным электронной микроскопии добавление соли индия в реакционную смесь приводит к уменьшению размера частиц до 76-230 нм (рис. 7) и образованию из них агрегатов, не имеющих выраженного габитуса.

С повышением температуры гидрохимического осаждения наблюдается формирование слоев $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ из частиц со средним размером 100-230 нм. Морфология не претерпевает видимых изменений с увеличением температуры вплоть до 353 К (рис. 7в), но повышается неоднородность по размерам гранул.

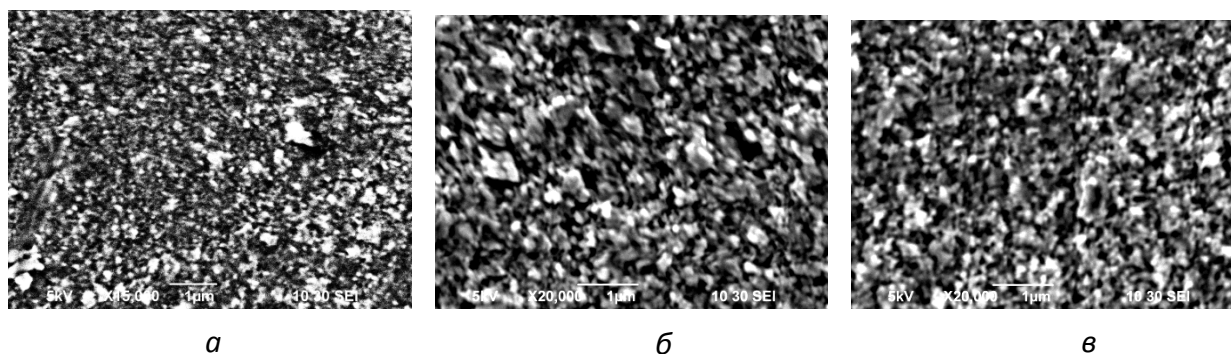


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение (во вторичных электронах) свежесажженных пленок $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$, полученных из реакционной смеси, включающей хлорид меди, хлорид индия, гидроксид натрия, гидроксилламин солянокислый и тиокарбамид, при температурах, К: 333 (а), 343 (б) и 353 (в)

Стоит отметить, что оцененная с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4 толщина пленок $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$, образующихся при гидрохимическом соосаждении из реакционной смеси, содержащей хлорид меди, хлорид индия, гидроксид натрия, гидроксилламин солянокислый и тиокарбамид, увеличивается от 320 до 570 нм с ростом температуры в интервале 333-353 К.

С появлением в системе трилона Б существенно меняются условия зарождения твердой фазы сульфида меди, так как снижается степень превращения соли меди в сульфид. Таким образом, замедляется скорость образования Cu_2S , оставаясь практически неизменной для осаждения сульфида индия, поскольку введение трилона Б в реактор не вносит изменений в условия осаждения In_2S_3 . Это приводит к формированию более однородной пленки, состоящей из частиц со средним размером 50–130 нм (рис. 8).

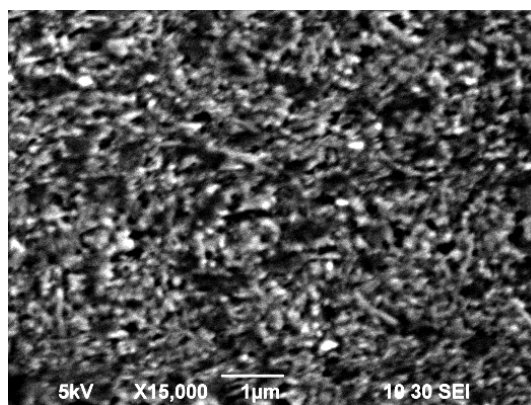


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение (во вторичных электронах, увеличение 15000 раз) свежесажженных пленок $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$, полученных при температуре 333 К из реакционной смеси, содержащей хлорид меди, хлорид индия, гидроксид натрия, трилон Б, гидроксилламин солянокислый и тиокарбамид

Динамика роста пленки при введении в реакционную смесь трилона Б (второй вариант синтеза) существенно отличается от первого варианта. Толщина полупроводникового слоя $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ подчиняется экспоненциальной зависимости от температуры, изменяясь от

115 до 405 нм.

Темновое сопротивление свежесоздаваемых полупроводниковых соединений $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ по второму варианту синтеза, т.е. из реакционных смесей, содержащих трилон Б, остается неизменным во всем исследуемом температурном интервале и равным 3-5 кОм на квадрат. Для пленок, синтезированных по первому варианту, наблюдается уменьшение темнового сопротивления от 32 до 8 кОм на квадрат. Вероятно, такой характер зависимости связан с увеличением толщины полупроводниковых слоев.

Важной характеристикой полупроводникового слоя, который предполагается использовать в качестве преобразователя солнечной энергии, является тип проводимости. Определение типа проводимости пленок $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ осуществляли по знаку термоэдс, значение которой во всем приведенном интервале соотношений индий/медь и температур, имеет отрицательное значение, т.е. слои обладают *n*-типом проводимости, как и монокристаллы In_2S_3 . Для индивидуального сульфида меди установлен *p*-тип проводимости, что полностью соответствует литературным данным: для Cu_2S характерна дырочная проводимость (*p*-тип).

При создании *p-n*-перехода в солнечных преобразователях для исследуемых пленок $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{S}_y\text{O}_{1-y}$ необходим полупроводниковый материал с *p*-типом проводимости. В качестве полупроводникового соединения с дырочным типом проводимости могут выступать гидроксидически осажденные тонкие пленки сульфидов свинца или олова.

Заключение

1. Впервые с помощью анализа ионных равновесий в системах $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ и $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ определены концентрационные области совместного образования сульфидов меди(I) и индия при температуре 353 К.
2. Впервые с помощью анализа ионных равновесий в системах $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$ и $\text{InCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{Na}_2\text{SeSO}_3$ определены концентрационные области совместного образования селенидов меди(I) и индия при повышенной температуре и в широкой области pH.
3. По результатам термодинамических исследований впервые были получены тонкие пленки совместно осажденных селенидов меди (I) и индия с достаточно низкой адгезией к ситалловой подложке.
4. Предсказанная расчетом область соосаждения $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$, ограниченная концентрациями солей металлов, лиганда, тиомочевины и pH, подтверждена экспериментально. Также впервые гидрохимическим осаждением в интервале температур 333–353 К и диапазоне pH от 3,5 до 10 получены хальпиритные пленки In-Cu-S толщиной 180–230 нм с хорошей адгезией к ситалловой подложке.
5. Проведенные исследования состава и структуры показали наличие кислорода в приповерхностных слоях пленок, изменение микроструктуры в зависимости от условий осаждения, а так же при введении дополнительных агентов в реакционную смесь, наличие *n*-типа проводимости и изменение темного сопротивления в зависимости от рецептуры.
6. Толщина сульфидных пленок составила от 320 до 570 нм, селенидных – 100-300 нм.

7. Список литературы

1. Tool C.J.J., Roosmalen van J.A.M., Ouwens J.D // 1999. ECN-C-99-046
2. Schulz D.L., Curtis C.J., Flitton R.A. et al // J. of Electronic Mat. 1998. V. 27. N 5. P. 433–437.
3. Гусейнов А.Г., Мамедов В.М., Салманов В.М. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. С. 406–407.
4. Чонра К.Л., Дас С.Р. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 435 с.
5. Kois J., Bereznev S., Mellikov E. et al. // Thin solid films. 2006. N 511. P. 420–424.
6. Ievlev V.M. // J. Inorganic Mat. 2005. N 1. P. 11–18.
7. Зарецкая Е.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. N 10. С. 141–143.
8. Bari R.H., Patil L.A. // Sensors & Transducers J. V. 72. N 10. P. 786–792.
9. Padam G.K., Mat. research bulletin 22, 789 (1987).
10. Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. М.: Воениздат, 1982. 208 с.
11. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Ек.: УрО РАН, 2006. 218 с.
12. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
13. Nelson J.B., Riley D.P. // Proc. Phys. Soc. London. 1945. V. 57. N 321. P. 160–177.